ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

THÈSE

PRESENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Le 10 *Août* 1869

POUR OBTENIR LE TITRE DE PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE

PAR

HENRI-AUGUSTIN CAMPION

Né à Formerie (Oise.)

DE L'AMMONIAQUE



PARIS

TYPOGRAPHIE DE CH. MARÉCHAL

16, PASSAGE DES PETITES-ÉCURIES

(Rue d'Enghien, 20)

1869



ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Le *Août* 1869

POUR OBTENIR LE TITRE DE PHARMACIEN DE DEUXIÈME CLASSE

PAR

HENRI-AUGUSTIN CAMPION

Né à Formerie

DE L'AMMONIAQUE





PARIS

TYPOGRAPHIE DE CH. MARÉCHAL

16, PASSAGE DES PETITES-ECURIES

(Rue d'Enghien, 20)

1869

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

ADMINISTRATEURS

MM. BUSSY, directeur.
CHATIN, professeur titulaire.
CHEVALLIER, professeur titulaire.

PROFESSEUR HONORAIRE

M. CAVENTOU.

PROFESSEURS

MM. BUSSY............	Chimie inorganique.
BERTHELOT.......	Chimie organique.
LECANU..........	Pharmacie.
CHEVALLIER......	Id.
CHATIN...........	Botanique.
A. MILNE-EDWARDS	Zoologie.
N................	Toxicologie.
BUIGNET.........	Physique.
PLANCHON........	Histoire naturelle des médicaments.

PROFESSEURS DÉLÉGUÉS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

MM. BOUCHARDAT.
GAVARRET.

AGRÉGÉS

MM. LUTZ.
L. SOUBEIRAN.
RICHE.
BOUIS.

MM. GRASSI.
BAUDRIMONT.
DUCOM.

NOTA. — *L'École ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les Candidats.*

A MON PÈRE

A MA MÈRE

A MES AMIS

A M. & MME SIMON

HOMMAGE DE RECONNAISSANCE

PRÉPARATIONS

Tablettes d'Ipécacuanha.
Sirop d'Ipécacuanha.
Extrait d'Ipécacuanha.
Poudre.
Emétine.

Ammoniaque liquide.
Carbonate d'Ammoniaque empyreumatique
Acétate d'Ammoniaque.
Benzoate d'Ammoniaque.
Valérianate d'Ammoniaque.

DE L'AMMONIAQUE



I. HISTORIQUE

L'ammoniaque est connue depuis longtemps. Il fut ainsi nommé par les arabes ; au dire des uns, à cause de son odeur ressemblant à celle de la gomme ammoniaque; au dire des autres, ce nom lui vient d'une contrée de l'Afrique nommée Ammonie.

Les anciens chimistes confondaient ce corps avec le carbonate d'ammoniaque. Black les distingua. Un allemand, Kunckel, né vers 1612, en donna la préparation et son mode opératoire était précisément celui que nous employons aujourd'hui quand nous voulons obtenir l'ammoniaque dans nos laboratoires : c'est-à-dire qu'il employait le sel ammoniac et la chaux éteinte par l'eau.

Cependant les éléments constituants n'étaient pas isolés. Schéele, il est vrai, démontra la présence de l'azote, mais là se bornèrent ces observations. C'est à Priestley que nous devons la connaissance de sa composition. Appelant à son aide l'électricité, il put constater précisément qu'il y avait en ce corps de l'azote et de l'hydrogène.

Cette opinion fut corroborée par Berthollet, et son analyse était tellement rigoureuse que les résultats obtenus coïncident à peu près avec ceux admis aujourd'hui.

L'analyse de l'ammoniaque était donc faite; mais en chimie on veut pouvoir refaire ce que l'on a ainsi défait; en un mot, on aime à ce que la synthèse viennent confirmer les faits établis par l'analyse.

Le docteur Austin obtint ce résultat. En effet, il observa qu'ayant mis du gaz azote en contact avec du fer humecté d'eau, il y avait production d'oxyde de fer et d'ammoniaque.

Azote et hydrogène telle était la composition reconnue de l'ammoniaque, lorsque Davy fit ses fameuses expériences sur les alcalis. Avec la pile il découvrait le potassium et le sodium, et il déclarait que la potasse et la soude étaient des combinaisons d'un métal avec l'oxygène.

La proposition qu'énonçait Davy sur les alcalis fixes porta les savants de l'époque à s'occuper de nouveau de l'ammoniaque. Puisque la potasse et la soude étaient reconnus des oxydes, pourquoi l'alcali volatil lui aussi ne serait-il pas un oxyde?

Constater la présence d'un métal et de l'oxygène tel fut le but vers lequel tendirent les travaux de Thenard, de Davy et de Berzelius.

Ils se mirent donc à étudier les effets de la pile sur l'ammoniaque et obtinrent avec les sels ammoniacaux un véritable amalgame.

Le mercure était en communication avec le pôle négatif de la pile et le sel avec le pôle positif. Aussitôt que l'action voltaïque se produisait, le mercure augmentait de volume et formait un solide mou semblable à l'amalgame mou du zinc.

Davy, lui, plaçait une combinaison liquide de mercure et de potassium dans une petite coupelle légèrement humectée de sel ammoniac, l'amalgame se forme, s'épaissit et prend un volume six à sept fois plus considérable.

Ainsi voilà une expérience capable de renverser les idées admises et voilà la trace d'un métal nouveau. Il fut en effet impossible d'isoler l'ammonium. Gay-Lussac et Thénard revinrent alors sur leur idée et pensèrent qu'il n'y avait pas réellement de métal, mais seulement une combinaison de mercure, d'hydrogène et d'ammoniaque expliquant l'expansion qui se fait par la faible condensation de l'hydrogène.

Nous verrons plus loin quelles sont les raisons qui portent à penser que l'ammoniaque basique est bien un oxyde et que l'ammonium peut exister.

En tout cas voici comment, après l'avoir confondue avec ses combinaisons salines, les savants arrivèrent pas à pas à s'assurer de la constitution de l'ammoniaque et à supposer l'existence d'un nouveau métal.

Là se borne son histoire, étudions maintenant ses modes de préparation, ses propriétés tant physiques que chimiques. —Voyons quels sont ses usages et son utilité, soit comme engrais, soit comme élément nourricier des végétaux. —

II. PRÉPARATION

L'ammoniaque se prépare dans les laboratoires en la déplaçant de ses combinaisons salines par les alcalis fixés. Théoriquement, tout sel ammoniacal peut servir à produire ce corps ; mais l'abondance du chlorhydrate d'ammoniaque dans la nature fait employer ce sel de préférence.

Nous prendrons le chlorhydrate d'ammoniaque et la chaux vive à poids égaux. Après les avoir intimement mélangés, nous les introduirons dans une cornue en grès, de telle façon que le mélange occupe seulement le tiers de la cornue. On achèvera de remplir avec de la chaux caustique, dans le but de dessécher le gaz. A cette cornue on adapte un tube recourbé se rendant dans un flacon contenant de la potasse caustique, où s'achève la dessication. La solubilité de l'ammoniaque dans l'eau ne permet pas de recueillir ce corps sur la cuve à eau, il faudra faire l'opération sur la cuve à mercure.

Il n'est pas indifférent de dessécher le gaz à l'aide de n'importe quel corps avide d'eau.

Si nous employons le chlorure de calcium, nous aurons une perte considérable en raison de la propriété qu'ont les chlorures d'absorber l'ammoniaque.

L'appareil monté, une douce chaleur suffit pour dégager de l'ammoniaque en abondance. La réaction s'opère, il est vrai, à la température ordinaire, mais elle cesse bientôt.

Comment réagit la chaux sur le sel ammoniac? la formule suivante l'indique.

$$CaO + AzH^3, Hcl = CaCl + AzH^3 + Ho$$

Donc ammoniaque qui se dégage et qui est recueillie ; eau qui est

retenue par la chaux vive et la potasse, et chlorure de calcium qui reste dans la cornue. Tels sont les produits de cette réaction.

Un autre moyen peut être employé. C'est de chasser l'ammoniaque de sa solution aqueuse. Une température de 60° suffit pour obtenir tout le gaz.

Comment a-t-on préparé cette solution aqueuse? Tout simplement en faisant arriver l'ammoniaque préparé, ainsi qu'il vient d'être dit, dans une série de flacons dont l'ensemble constitue l'appareil de Woolf. D'abord flacon laveur, contenant un lait de chaux, puis deux autres flacons contenant un poids d'eau distillée égal à celui du sel ammoniac employé, tel est l'appareil qui sert dans les pharmacies à préparer l'ammoniaque liquide. Le premier flacon a pour but de débarrasser le gaz des corps étrangers qui peuvent le souiller. Ainsi purifié, il passe dans le second flacon, où il se dissout jusqu'à saturation, puis dans le troisième, etc.....

Trois points importants sont à noter. 1° Les flacons ne doivent contenir d'eau que jusqu'à leur moitié, parce que le volume du liquide augmente par la combinaison du gaz.

2° Les tubes qui amènent l'ammoniaque doivent plonger jusqu'au fond du liquide. Sans cette condition, on ne dissoudrait pas ou peu d'ammoniaque, car les couches supérieures seules pourraient se charger de gaz, puisque sa densité est inférieure à celle de l'eau.

3° Les condensateurs seront placés dans l'eau froide. Ainsi on facilite la dissolution du gaz : l'élévation de température qui se produit par suite de la combinaison tend à diminuer sa solubilité.

L'ammoniaque liquide doit marquer 22° à l'aréomètre. Ce liquide entre dans la composition d'un grand nombre de médicaments.

Nous venons de donner la préparation de l'ammoniaque dans les laboratoires et dans les pharmacies. Voyons comment on se la procure industriellement.

PRÉPARATION INDUSTRIELLE

Autrefois on suivait les procédés que je viens de décrire. On opérait dans des cornues de fonte ou de fer forgé, et les corps mis en réaction

étaient la chaux vive mélangée à des sels ammoniacaux : sulfate, carbonate, chlorhydrate. On recueillait le gaz dans une série de condensateurs.

Aujourd'hui ce procédé est abandonné. Il est inutile en effet de préparer un corps qui se produit journellement dans la distillation de la houille.

En effet, lorsqu'on soumet la houille à l'influence d'une température élevée, il se produit un grand nombre de corps : (carbures d'hydrogène).

Le soufre et l'azote que contient la houille donnent naissance à de l'ammoniaque, du cyanogène, du sulfure de carbone, du sulfhydrate, du sulfocyanhydrate d'ammoniaque.

Les gaz au sortir de la cornue où la houille est soumise à l'action du feu arrivent dans des cloches d'aspiration, traversent le jeu d'orgue, arrivent dans les cuves d'épuration, en passant à travers une colonne de coke continuellement arrosée par un filet d'eau. Là commence l'épuration chimique et se dissout déjà une partie de l'ammoniaque que contiennent les gaz.

Au début de la fabrication du gaz de l'éclairage, l'épuration consistait en un simple barbottement, et l'on perdait l'ammoniaque qui se dissolvait. Ce n'est qu'en 1840 que Mallet proposa de retirer ce gaz et de l'utiliser.

Pour arriver à ce résultat, il eut l'idée d'employer les chlorures de fer et de manganèse, produits ultimes de la préparation du chlorure de chaux.

Voici comment on opère : dans trois laveurs en cascades sont placées les dissolutions métalliques. A l'aide d'un tube plongeant de trois centimètres dans la dissolution, on fait arriver le gaz dans les laveurs ; à son entrée les bulles qui se dégagent sont divisées à l'aide d'un diaphragme qu'on lui fait traverser; de plus un agitateur est chargé de déterminer la formation du précipité qui se forme. Le résultat de cette opération est du chlorydrate d'ammoniaque, du carbonate de manganèse, et de l'oxyde de fer qui fixe l'acide sulfhydrique.

Les liqueurs saturées de sel ammoniac sont soumises à une évaporation convenable, et par le refroidissement on obtient des cristaux qui serviront à produire l'ammoniaque.

Plusieurs procédés ont été indiqués pour arriver au même but. Le précédent est encore le meilleur. On peut prendre aussi de la sciure de bois imprégnée des chlorures, la placer sur des claies et faire arriver le gaz; puis par des lavages convenables isoler le chlorhydrate d'ammoniaque et faire cristalliser.

Enfin on utilise la réaction du sulfate de chaux sur le carbonate d'ammoniaque, qui donne naissance à du sulfate d'ammoniaque et à du carbonate de chaux.

On se sert alors des vieux platras provenant des démolitions; on les réduit en poudre; on les mélange avec de la tannée et du poussier de coke additionné de 2 pour 100 de coke; on humecte et la matière est placée sur des claies, le gaz chargé de principes ammoniacaux transforme le sulfate de chaux, se change en carbonate tandis qu'il se fait du sulfate d'ammoniaque qui est séparé comme précédemment. L'inconvénient de ce procédé, c'est d'être obligé de transformer les sels de chaux contenus dans les platras en sulfate par l'addition de l'acide sulfurique.

Voici les procédés qui sont mis en œuvre pour retirer l'ammoniaque du gaz de l'éclairage, mais ce corps se trouve toujours à l'état de combinaison.

Il est nécessaire de lui faire subir une nouvelle opération pour l'isoler et non-seulement nous pourrons retirer ainsi l'ammoniaque des eaux de condensation des usines à gaz, mais de la même manière il sera facile de la dégager des liquides provenant de la distillation des os, des urines pourries, des eaux vannes des dépôts de vidange.

L'appareil employé à cet effet se compose de deux chaudières en fonte étagées sur un fourneau ordinaire.

L'inférieure seule repose sur le foyer, l'autre est chauffée par la chaleur perdue; elles communiquent entre elles par un tuyau destiné à la transmission des vapeurs. Un robinet inférieur permet d'écouler les liquides épuisés. Les eaux ammoniacales sont introduites avec un

lait de chaux dans ces chaudières. Il se forme du carbonate de chaux et du sulfure de calcium qui restent dans les chaudières. L'ammoniaque se dégage, traverse un serpentin, où se condense l'eau entraînée à l'état de vapeur et vient se réunir dans un vase spécial. Comme cette eau dissout une certaine quantité du gaz, au moyen d'une pompe on la fait remonter dans un laveur pour être déversée plus tard dans les chaudières. Quant à l'ammoniaque libre, elle continue son chemin, passe dans un flacon où l'on a mis de l'huile d'olive dans le but de retenir les carbures d'hydrogène si l'ammoniaque provient surtout des eaux de condensation des usines à gaz; puis elle arrive dans un flacon contenant de la soude qui la désinfecte. De là un tuyau la conduit dans une cuve pleine d'eau si on veut préparer de l'ammoniaque liquide, renfermant des acides si l'on désire préparer des sels ammoniacaux.

Telle est l'opération comme l'a décrit M. Girardin.

III. PROPRIÉTÉS DE L'AMMONIAQUE

Les propriétés physiques de ce corps peuvent se résumer en quelques lignes. C'est un corps gazeux, possédant une odeur bien caractéristique et bien connue. Il est irritant, il produit en effet sur les organes une sensation désagréable et provoque le larmoiement.

Sa densité est 0,591. Un litre de ce gaz pèse 0,768. Il n'est pas permanent, une pression de 6 atmosphères permet de liquéfier. Un abaissement de température de 40° donne le même résultat.

Faraday l'a obtenu liquide en utilisant la propriété que possède le chlorure d'argent d'absorber une très grande quantité de ce gaz et de le dégager sous l'influence de la chaleur. Le chlorure est introduit dans un tube recourbé fermé à ses deux extrémités. Une des branches plonge dans un mélange refrigérant ; le gaz, par sa propre pression, opère sa liquéfaction.

Il verdit le sirop de violettes et ramène au bleu le tournesol rouge. Enfin, et c'est là un des caractères physiques des plus importants, il est très soluble dans l'eau. Un volume de liquide dissout 670 volumes de gaz. Nous verrons dans les usages de l'ammoniaque le profit qu'en a tiré M. Carré.

A côté de ces propriétés purement physiques, l'ammoniaque nous donne des caractères chimiques très intéressants, surtout au point de vue organique. Avant d'arriver à l'étude de ces corps, voyons comment agissent sur ce gaz l'oxygène, le chlore et ses congénères, les métaux et les acides minéraux.

La chaleur sépare l'hydrogène de l'azote au-dessous du rouge naissant. On opère dans un tube de porcelaine rempli de fragments de chaux vive, au rouge en présence du charbon il se fait de l'hydrogène et du cyanhydrate d'ammoniaque.

L'oxygène à la température ordinaire est sans action; mais la présence de la chaleur et d'un corps poreux peut déterminer sa formation d'acide azotique; c'est ainsi que M. Kuhlmann a obtenu de l'acide azotique au moyen de l'air et de l'ammoniaque.

L'ozone peut aussi faire naître de l'acide azotique en agissant sur le gaz ammoniac. Comment expliquer la présence de l'azotate d'ammoniaque dans l'atmosphère, sinon par cette action de l'ozone ou oxygène électrisé sur l'ammoniaque provenant des décompositions. ?

Avec le chlore il peut se faire deux sortes de produits — ou l'hydrogène s'unit au chlore pour fournir de l'acide chlorhydrique et dégager de l'azote, ou le chlore se substitue à l'hydrogène et forme des corps détonants.

L'iode et le brome donnent lieu à des phénomènes analogues.

Les métaux agissent par substitution, l'hydrogène peut être remplacé par 1, 2, 3 équivalents du métal et l'on peut dire que ces produits sont généralement détonants.

Reste l'action des acides.

Les hydracides se combinent directement avec l'ammoniaque : Il en est de même des acides normaux, tels que l'acide sulfurique, azotique, etc., etc.

Cette combinaison des acides avec l'ammoniaque va nous servir à montrer que l'ammonium a bien sa raison d'exister et que Berzélius, malgré ses hésitations, avait fait la découverte d'un nouveau métal.

En effet, les expériences de Berzélius ne sont pas la seule raison qu'on puisse invoquer en faveur de l'existence de l'ammonium. Les lois chimiques viennent, d'après la façon dont se comporte l'ammoniaque dans ses combinaisons salines, appuyer cette hypothèse et lui donner un caractère de vérité.

Parce qu'on n'a pas encore isolé ce métal et qu'il n'a donné que des preuves d'une existence éphémère, doit-on pour cela affirmer qu'il n'est pas? Personne jusqu'ici n'a pu sentir ni goûter le bioxyde d'azote, cependant personne ne doute de son existence. On n'a pas encore pu avec du charbon produire du diamant, et quoique ces corps n'aient pas

le même aspect, que l'un soit cristallisé et l'autre amorphe, on n'en conclut pas moins à l'identité de composition de ces deux corps.

Puisqu'on sait se contenter de certaines preuves pour ces substances, il serait tout au moins bizarre d'être intolérant pour celui qui nous occupe, surtout quand, d'un côté, on est en contradiction avec des lois établies, de l'autre on satisfait par une explication vraisemblable.

Première présomption : Le mercure forme avec les métaux un amalgame : Or, en décomposant le sel ammoniac par la pile en présence du mercure nous avons eu un espèce d'amalgame.

Second fait très-probant : Lorsque nous combinons l'ammoniaque à un acide, l'acide sulfurique par exemple, nous obtenons du sulfate d'ammoniaque dont on écrit la formule :

$$AzH^3, SO^3, HO$$

Ce sel cristallise dans le même système que le sulfate de potasse.

$$KO, SO^3$$

C'est-à-dire que ces deux sels sont isomorphes. Or, que voulons-nous dire par ce mot. Nous entendons par là que deux corps différents peuvent cristalliser de la même manière, que de plus ils ont une composition semblable et la faculté de se remplacer en toutes proportions dans leurs combinaisons.

Si je considère les deux formules précédentes je vois que les deux corps, quoique me donnant des cristaux du même système, n'ont pas la même composition, car l'un est hydraté, l'autre ne l'est pas. De plus, si je prends la potasse et que je veuille la substituer à l'ammoniaque, la substitution aura bien lieu.

La formule AZH^3,So^3,HO est donc contraire aux lois de l'isomorphisme puisque sur trois conditions deux seulement sont remplies. Nous soulevons cet embarras en admettant la théorie de l'ammonium.

Au lieu de AZH^3,So^3,Ho la formule devient AZH^4O,So^3 et ce n'est plus à un sel hydraté que nous avons affaire. C'est de l'oxyde d'ammonuim qui s'est uni à l'acide sulfurique. Nos trois lois de l'isomorphisme deviennent vraies et l'expérience de Barzélius et d'Ampère est confirmée.

Voilà donc deux preuves à l'appui de l'existence de l'ammonium. Il est important de noter que l'ammoniaque comme gaz n'est pas le corps qui entre en combinaison avec les acides, mais que c'est l'oxyde d'ammonium AZH^4O. En effet au lieu de se substituer à l'eau comme le font les autres alcalis qui se combinent à un acide, il en fixe les éléments. Ainsi l'azotate de potasse se forme avec élimination d'eau :

$$AzO^5, HO + KO, HO = AzO^5\ KO + 2\ HO$$

L'azotate d'ammoniaque se constitue par ce fait que l'ammoniaque se transforme en oxyde d'ammonium.

$$AzO^5, HO + AzH^3 = AzH^4O, AzO^5$$

L'ammoniaque basique ne se forme donc qu'au moment d'entrer en combinaison, et cette base est bien différente des alcalis fixes par ce point.

On peut demander comment les choses se passent avec les hydracides. On sait que le chlore a une très grande affinité pour l'hydrogène, tandis que l'ammoniaque est indifférent vis-à-vis de ce gaz. Comment donc l'ammonium peut-il se former pour constituer un sel, et n'est-ce pas du chlorhydrate d'ammoniaque que l'on a dans ce cas? Non, c'est du chlorure d'ammonium, et de même que le potassium a une grande affinité pour le chlore, de même l'ammonium doit avoir en raison d'une *affinité prédisposante* une tendance à s'unir à ce gaz.

Cette affinité prédisposante, nous la retrouvons dans le zinc qui ne décompose pas l'eau lorsqu'il est seul, mais qui se substitue à l'hydrogène en présence de l'acide sulfurique.

ACTION DE L'AMMONIAQUE SUR LES MATIÈRES ORGANIQUES

L'ammoniaque se combine avec les matières organiques et donne naissance à deux séries de composés :

1° Alcalis organiques,

2° Amides.

Les alcalis organiques peuvent se grouper en deux classes bien tranchées. Dans la première classe se trouvent des composés ternaires

constitués par du carbone, de l'hydrogène, de l'azote. Ce sont les *ammoniaques composés*, ou *alcalis artificiels.*

Dans la seconde classe, nous avons des composés quaternaires, le quatrième élément étant de l'oxygène : ce sont les alcalis naturels. On suppose que ces corps se rattachent à l'ammoniaque; mais leur constitution est trop complexe pour qu'on puisse se prononcer exactement sur leurs relations.

Les ammoniaques composés rentrent donc seuls dans notre sujet; je vais donner leur mode de formation. On entend par *alcalis artificiels* des corps qui résultent de la combinaison de l'ammoniaque avec les alcools, l'eau étant éliminée. Ces corps peuvent s'unir aux acides pour donner des sels, mais ils conservent la propriété de l'ammoniaque que j'ai indiquée précédemment : celle de former cette combinaison sans élimination d'eau.

On a classé les alcalis artificiels en quatre divisions, suivant le nombre des molécules alcooliques qui entrent en combinaison.

Première Classe. — *Alcalis primaires.* — Ils résultent de la combinaison d'une molécule d'alcool avec une molécule d'ammoniaque et élimination d'une molécule d'eau.

Deuxième Classe. — *Alcalis secondaires.* — Combinaison de deux molécules d'alcool avec une molécule d'ammoniaque et élimination de deux molécules d'eau.

Troisième Classe. — *Alcalis tertiaires.* — Les alcalis tertiaires dérivent de trois molécules d'alcool avec une molécule d'ammoniaque et élimination de trois molécules d'eau.

Quatrième Classe. — *Alcalis quaternaires.* — Corps dérivés de l'hydrate d'oxyde d'ammonium. Il se fait une combinaison d'une molécule d'hydrate d'oxyde d'ammonium avec quatre molécules d'alcool et élimination de quatre molécules d'eau.

Non-seulement l'ammoniaque s'unit à un alcool avec élimination de 1, 2, 3, 4 molécules d'eau, mais elle peut s'unir à deux alcools différents, à trois alcools, etc., avec élimination de 2, 3... molécules d'eau. C'est ainsi qu'on peut avoir, par exemple, la *méthyl-éthyl-amylammine.*

MÉTHODES GÉNÉRALES DE FORMATION DES ALCALIS ARTIFICIELS

C'est M. Zinin qui, le premier, donna une méthode pour préparer les alcalis artificiels. MM. Berthelot et Wurtz ont fait depuis sur ces corps des travaux intéressants et ont indiqué des modes différents de formation des alcalis.

M Zinin prend pour point de départ les carbures d'hydrogène nitrés. C'est ainsi que, partant de la nitro-benzine (corps dérivé de la benzine par substitution d'une molécule d'*hypoazotide* à une molécule d'hydrogène

$$C^{12}H^{6} + AZHO^{6} = H^{2}O^{2} + C^{12}H^{5}(AzO^{4})$$
$$(C^{12}H^{5}AzO^{4}) + 2H^{2} = 2H^{2}O^{2} + C^{12}H^{7}Az$$

on obtient l'*aniline* On soumet le carbure d'hydrogène nitré à l'action de l'hydrogène naissant.

On peut produire l'hydrogène naissant soit avec l'acide sulfhydrique (Zinin), soit avec une solution alcoolique d'acide chlorhydrique à laquelle on ajoute du zinc. L'aniline a pour formule : $C^{12}H^{7}Az$.

M. Wurtz prépare les ammoniaques composés à l'aide des *éthers cyaniques*. On prend l'éther cyanique de l'alcool que l'on veut combiner à l'ammoniaque et on le traite par la potasse caustique en solution aqueuse. La potasse régénère l'alcool ; l'acide cyanique libre se décompose bientôt, il donne de l'acide carbonique et de l'ammoniaque qui, se trouvant à l'état naissant en présence de l'alcool, s'y combine et donne un alcali artificiel.

Exemple : L'éther éthylcianique produit l'éthylammine.

La méthode de M. Hofmann consiste à faire agir l'ammoniaque sur les éthers à hydracide, tel que l'éther iodhydrique. Alors l'ammoniaque déplace l'acide, se combine à l'alcool, produit un alcali en même temps que l'acide mis en liberté forme avec ce dernier un sel.

Pour isoler l'alcali, on traitera ce sel par la potasse.

Enfin on peut obtenir les alcalis artificiels, en faisant réagir le sel ammoniac sur l'alcool à une température de 400°, comme l'a indiqué M. Berthelot.

Les matières azotées que l'on décompose par la chaleur, sont susceptibles de produire des alcalis. C'est ainsi que des goudrons de houille on a retiré des ammoniaques composés

On les retrouve encore dans l'huile animale de Dippel et dans la saumure des harengs.

Les *alcalis secondaires* s'obtiennent par la réaction d'un alcali primaire sur les éthers à hydracides.

Les *alcalis tertiaires*, par l'action d'un alcali secondaire sur ces mêmes éthers à hydracide.

Si je me suis aussi étendu sur les ammoniaques composés, c'est parce que quelques-uns d'entre eux donnent à la teinture des couleurs d'une extrême richesse.

En effet, les corps oxydants, en agissant sur l'aniline, permettent de tirer de ce corps des matières colorantes variées :

1° Oxydation par un azotate et l'acide sulfurique, coloration *rouge ;*

2° Oxydation par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique, coloration *violette ;*

3° L'aniline soumise à l'action du chlorure de chaux, coloration *bleue*.

Ces matières colorantes sont très employées aujourd'hui dans la teinture. Il est à noter que les corps oxydants doivent être employés avec prudence, car un excès peut détruire la coloration.

Outre le rouge d'aniline et le violet d'aniline je citerai la *fuchsine*, l'*azaléïne*, le *magenta*, corps colorants qui résultent, comme l'a démontré M. Hofmann, de la combinaison saline d'un acide minéral ou organique avec une base tout à fait incolore, la *rosaniline*.

La *rosaniline* est un alcali *polyammoniaque* résultant de l'oxydation par l'acide arsenique d'un mélange d'aniline et de toluidine. Sa formule est :

$$C^{40} H^{19} Az^{3}$$

On est arrivé aujourd'hui à produire, à l'aide de l'aniline, une foule de couleurs douées d'un éclat merveilleux ; on obtient du vert, du bleu, du jaune et des grenats qui laissent bien loin derrière eux toutes les colorations qu'on produit par les anciens procédés.

J'ajouterai pour terminer que ces matières colorantes ne se fixent bien que sur les tissus de soie et de laine; les tissus préparés soit avec le coton, soit avec le fil de chanvre, de lin, abandonnent à l'eau ordinaire ou savonneuse une grande partie de leur coloration.

DES AMIDES

Les *amides* sont des composés dérivés de l'union de l'ammoniaque avec les acides et les aldéhydes, de l'eau étant éliminée. Les alcalis artificiels sont bien aussi des amides, mais ils se différencient des autres amides par ce fait qu'ils sont toujours basiques, tandis que les amides résultant de la combinaison des acides avec l'ammoniaque jouent tantôt le rôle d'acide, tantôt le rôle de base.

Ces corps ne fournissant rien à l'industrie, je me borne à cette pure définition.

IV. USAGES

En chimie, l'ammoniaque sert de réactif ; dans les pharmacies, elle entre dans la composition de certains médicaments, le baume Opodeldoch, la pommade de Gondret, etc., etc... elle est employée pour cautériser les piqûres d'abeilles et dissiper la météorisation.

Dans la teinture, nous venons de voir qu'elle nous a fourni par ses composés de riches matières colorantes.

Enfin M. Carré a mise à profit sa grande solubilité dans l'eau et sa facile liquéfaction pour produire un froid intense qui permet d'obtenir de la glace.

L'appareil est en forte tôle, il se compose d'un générateur que l'on peut placer sur un fourneau et d'un récipient entouré d'eau froide. Le générateur et le récipient sont en communication par un tube ; deux soupapes convenablement disposées permettent au gaz d'aller soit du générateur vers le récipient, soit du récipient vers le générateur. — Le récipient est muni d'une cavité centrale où l'on peut placer le liquide à congéler. —

Voici comment on opère : le générateur est soumis à l'action de la chaleur, il contient de l'ammoniaque liquide. L'ammoniaque passe à l'état gazeux, puis par sa propre pression va se liquéfier dans le récipient. Alors on retire l'appareil de chauffage et le générateur est placé dans l'eau froide ; n'étant plus comprimée l'ammoniaque liquéfiée se volatilise, revient se dissoudre dans l'eau et par sa volatilisation fournit un froid assez intense pour congéler de l'eau.

L'abaissement de température va jusqu'à 40° au-dessous de zéro, et on peut obtenir environ 3 à 4 kilogrammes de glace par kilogramme de charbon brûlé.

V. DE L'AMMONIAQUE AU POINT DE VUE DE LA VÉGÉTATION ET DES ENGRAIS

Les matières organiques, azotées en se décomposant donnent naissance à de l'ammoniaque. Cette ammoniaque fournit aux végétaux l'azote qu'ils ont besoin de s'assimiler pour vivre.

Les végétaux puisent dans l'ammoniaque de l'atmosphère l'azote, qui contribue à leur développement, ou dans des matières riches en sels ammoniacaux : ce sont les engrais.

Il est des plantes qui n'ont nullement besoin d'engrais pour donner une récolte abondante. Le trèfle en est un exemple, et ce végétal loin d'épuiser le sol le rend plus fécond. On sait en effet que les cultivateurs après une première coupe, enterrent la nouvelle pousse pour semer dans ce sol des plantes excessivement avides de principes azotés : tels que le froment ou l'avoine.

La terre, n'a pas reçu d'engrais et cependant le trèfle s'est bien développé. C'est dans l'atmosphère qu'il trouve les éléments azotés nécessaires à son existence.

De nombreuses expériences faites par M. Boussingault tendent à démontrer que cet azote provient des composés ammoniacaux contenus dans l'air, amenés à la surface de la terre par les eaux de pluie. D'autres chimistes prétendent au contraire que l'azote de l'air est assimilé directement.

C'est dans les engrais qu'un grand nombre d'autres plantes viennent chercher cet élément de leur vie. Le froment, l'avoine, le colza, etc... sont dans ce cas, et suivant les observations de Hermbstoedt les céréales sont d'autant plus riches en gluten qu'elles ont pris naissance dans un terrain plus engraissé.

Comment agissent l'ammoniaque et les sels ammoniacaux. D'après M. Cloëz ces agents ont pour effet de favoriser la végétation. L'absor-

ption de l'ammoniaque ne se fait pas directement; elle ne se fait qu'autant que ce corps trouve dans le sol les éléments d'oxydation nécessaires pour se transformer en acide azotique. L'ammoniaque par ellemême serait un poison.

M. Bouchardat, dans un mémoire à l'académie des sciences se résume ainsi :

1° Les *dissolutions des sels ammoniacaux ne fournissent pas l'azote aux végétaux;*

2° $\frac{1}{1000}$ *de ces dissolutions devient un poison.*

Les racines de la plante plongeant dans des dissolutions salines ou la nitrification ne pouvait avoir lieu, il faudrait donc admettre que c'est l'azote libre de l'air qui serait assimilé par la plante ?

Enfin MM. Gratiollet et Cloëz concluent à l'utilité de l'ammoniaque, mais en tant qu'elle peut se transformer en acide nitrique.

De ce qui précède, il suit qu'un engrais ne sera profitable qu'autant qu'il aura été mis dans de bonnes conditions pour se nitrifier.

Remuer fréquemment le sol, y tracer de profonds sillons afin d'augmenter le contact de l'air, y faire de nombreux arrosages. Sans ces conditions, les engrais les plus riches en sels ammoniacaux ne rendront les terres que médiocrement fertiles.

Il ne me reste qu'à indiquer les divers engrais employés. Je citerai d'abord les engrais animaux, c'est-à-dire, ceux provenant des bêtes mortes; les fumiers; les excréments des animaux; l'urine, qui tous donnent du carbonate d'ammoniaque.

2° Le plâtre qui transforme le carbonate d'ammoniaque de l'atmosphère en sulfate d'ammoniaque qui, dissous, s'introduit dans le sol.

3° L'argile, qui absorbe et retient l'eau ammoniacale, ce qui fait que les plantes qui croissent dans ces terrains ne paraissent pas souffrir d'une grande sécheresse.

4° Le poussier de charbon qui absorbe les gaz et les laisse se dégager petit à petit.

Voici en quelques mots le rôle de l'ammoniaque comme engrais et comme élément nourricier des plantes et le résumé des opinions émises par les chimistes.

VI. ANALYSE DU GUANO

Le guano est un engrais produit par les excréments d'oiseaux marins. Il renferme, outre des matières organiques, des acides, acide rique, xantique et oxalique, des composés ammoniacaux (carbonates et phosphates) et du phosphate de chaux.

Dans l'analyse du guano on se contente de doser l'azote et l'acide phosphorique. Cependant il est bon de savoir la quantité d'eau qu'il contient et de déterminer le poids des éléments fixés.

Dosage de l'eau. — On prend 10 grammes de substance, on la met dans une capsule bien exactement tarée qu'on laisse dans une étuve chauffée à 100° jusqu'à ce qu'elle ne perde plus de son poids. — Dans les bons guanos, la quantité d'eau peut varier de 8 à 18 °/₀.

Eléments fixes. — Les éléments fixes seront déterminés en énumérant un poids connu de guano dans une capsule. La cendre qui reste ne doit pas peser plus de 30 à 33 pour 100. La couleur doit être blanche ou légèrement grise; si on observe une couleur rougeâtre, c'est l'indice d'une falsification telle qu'un mélange de terre, d'argile ou de sable.

Dosage de l'azote total. — On introduit dans un tube à combustion de verre vert et d'une largeur de 40 centimètres, un mélange de guano et de chaux sodée. — Au fond du tube on a mis un peu d'acide oxalique, séparé par une petite couche de chaux sodée. — On remplit enfin le tube de la même matière. La colonne de substances est fixée avec de l'amianthe, puis le tube est fermé par un bon bouchon que traverse un tube à deux boules.

Dans ce tube on introduit 10^{cc} d'acide sulfurique ou 20me. On chauffe le tube par sa partie antérieure, on porte au rouge. Tout l'azote est ainsi transformé en gaz ammoniac.

L'acide oxalique qui se trouve au fond du tube est décomposé et balaie l'ammoniaque qui est absorbée par l'acide sulfurique.

La différence de titre correspond à l'ammoniaque obtenu : — 5 décigrammes d'acide sulfurique représentent 0,1429 d'azote. Un bon guano doit contenir 12 à 14 pour 100 d'azote.

Sels ammoniacaux. — Pour déterminer le poids des sels ammoniacaux contenus dans un guano, il suffit d'en prendre une quantité connue, de l'épuiser par l'eau et de la mettre dans une petite capsule placée sur une assiette et contenant un peu de mercure. Un petit trépied permet de placer une seconde capsule au-dessus de la première. On y a versé 10^{cc} d'acide sulfurique titré. Enfin, au liquide ammoniacal, on ajoute quantité suffisante d'un lait de chaux. Ceci fait, le tout est rapidement recouvert d'une cloche en verre. Il suffit généralement de 48 heures pour obtenir une évaporation complète. Du reste, un papier de tournesol rougi et humecté permettra de s'assurer du résultat; bien entendu il ne devra pas changer de couleur. — Lorsque l'opération est terminée, on détermine la quantité d'acide sulfurique qui a été saturée.

Dose de l'acide phosphorique. — Pour doser l'acide phosphorique, on calcine un poids connu de guano. On ajoute de l'acide azotique; si la calcination est bien faite, il ne doit pas y avoir d'effervescence. On étend d'eau, on filtre et on sursature par l'ammoniaque; le précipité blanc qui se forme alors est du phosphate de chaux; du phosphate de chaux on déduit la quantité de phosphore contenue dans le guano.

DE LA DIFFICULTÉ DE SE PRONONCER EN MATIÈRE JUDICIAIRE SUR LA VALEUR D'UN GUANO

Les chimistes et les pharmaciens sont souvent dans la nécessité de faire de semblables analyses. Car la vente des engrais est une branche de commerce très-développée. Il ne manque pas de gens pour frauder.

Souvent, il est vrai, l'acheteur, au lieu de substances fertilisantes riches en matières azotées, ne reçoit en échange de son argent que des produits inertes.

Dans certains cas l'incinération permettra d'affirmer la frande; mais il arrive souvent qu'aucune substance étrangère n'a été introduite dans l'engrais où cependant il n'existe que de faibles quantités de produits azotés.

Il sera excessivement difficile de porter un jugement dans un pareil cas et même impossible d'accuser de tromperie, En effet, il arrive que le coupable peut être l'acquéreur sans qu'il s'en doute. Les engrais qui sont livrés au commerce, ont besoin pour être appréciés par le cultivateur, qui ne les achèterait pas sans cela, d'avoir de l'odeur. Or, cette odeur est l'indication d'une déperdition des matières azotées, déperdition continue.

Le cultivateur déjà met donc le commerçant dans la nécessité de lui livrer un engrais susceptible d'avoir perdu une certaine quantité des produits qui en font sa valeur. Inconvénient soulevé, si au lieu de s'en rapporter à son odorat, il avait recours au chimiste, ce qui permettrait aux vendeurs de mêler à leurs engrais des produits conservateurs.

De plus, il arrive souvent que l'emploi du guano n'est fait que longtemps après son achat. C'est chez le consommateur, alors que les produits fertilisants se sont dissipés par leur propre volatilité augmentée encore par la fermentation.

Voilà bien des circonstances dont on devra s'inquiéter, et il pourrait être facile d'éviter ces inconvénients.

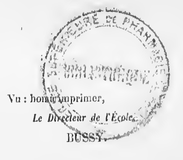
D'abord, au lieu de conserver les engrais dans des toiles d'emballage dont l'imperméabilité favorise la déperdition des gaz ammoniacaux, il serait bon, comme M. Chevallier l'a conseillé, que les engrais fussent enfermés dans des tonneaux. Tout au moins, si le prix de revient empêche le vendeur de prendre cette précaution, l'acquéreur pourrait s'y soumettre dans le but d'une économie véritable, car au lieu de substances inertes qu'il emploie, il assurerait la conservation de son engrais.

Enfin il serait utile de conserver les engrais dans des endroits frais pour éviter les fermentations, qui contribuent à les dépouiller de leurs propriétés.

L'addition de chlorure de sodium sera bonne, parce que les chlorures sont des absorbants des sels ammoniacaux.

M. Barral a constaté qu'un guano pur exposé dans une assiette, sur 12 pour 100 d'azote qu'il contenait, a perdu 10, tandis qu'un guano additionné de chlorure de sodium n'a perdu que 5 pour 100.

Au lieu de chlorure de sodium on peut employer le procédé indiqué pour conserver les sels ammoniacaux dans les fosses à fumier, c'est-à-dire employer un mélange de plâtre et de sulfate de fer, ou du plâtre simple. Il suffirait de séparer le guano par des couches de poussière de plâtre.



Vu : bon à imprimer,
Le Directeur de l'École,
BUSSY.

Permis d'imprimer,
Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,
A. MOURIER.

[illegible] passage des Petites-Écuries, 16